

PAT-NO: JP409217282A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09217282 A
TITLE: FIBER TREATING AGENT
PUBN-DATE: August 19, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUMOTO, MAKOTO

URABE, TAKASHI

KATO, MINORU

TAMORI, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSHIBA SILICONE CO LTD

N/A

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08021510

APPL-DATE: February 7, 1996

INT-CL (IPC): D06M015/643, C08F290/06 , C08G077/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fiber treating agent, respectively excellent in mechanical, dilution and blending stabilities and stability with time without causing oil spots in a fiber material and capable of imparting water repellency, waterproofness, flexibility, smoothness, crease resistance and compression recovery properties having durability thereto.

SOLUTION: This fiber treating agent consists essentially of a modified polyorganosiloxane-based emulsion prepared by copolymerizing (IV) 99-10 pts.wt. monomer component comprising (a) 19.5-99.5wt.% alkyl (meth)acrylate having a

1-10C alkyl group with (b) 0.5-50wt.% ethylenically unsaturated carboxylic acid and (c) 0-80wt.% copolymerizable other monomers in the presence of (III) 1-90 pts.wt. (solid content) aqueous dispersion of a polyorganosiloxane-based polymer prepared by polycondensing (I) an organosiloxane with (II) a graft crosslinking agent in an amount of 0.02-20wt.% based on the total amount of the components I and II.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1997-466502

DERWENT-WEEK: 199743

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fibre treating agent with improved water-proofing -
comprises acrylic! alkyl-ester, ethylene!-based
unsaturated carboxylic acid, and
copolymerisable monomer.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON GOSEI GOMU KK[JAPS] , TOSHIBA SILICONE KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0021510 (February 7, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 09217282 A	August 19, 1997	N/A
014 D06M 015/643		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 09217282A	N/A	1996JP-0021510
February 7, 1996		

INT-CL (IPC): C08F290/06, C08G077/20 , D06M015/643

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09217282A

BASIC-ABSTRACT:

The water-based dispersing element of a polyorganosiloxane-based polymer (III),
0.02-20 wt.% per the total amt. of the following (I) and (II), is obtd. by
applying condensation polymerisation to organosiloxane (I) and a graft crossing
agent (II). A monomer component (IV) consists of: (a) a 19,5-99.5 wt.-%-acrylic
alkylester having a 1-10C alkyl gp. and/or methacrylic alkyl ester;
(b) 0.5-50 wt.-%-ethylene-based unsatd. carboxylic acid; and (c) 0-80 wt.-%-other
monomer

copolymerisable with the (a) and (b). Where, (a)+(b)+(c) = 100 wt.%.
A

modified polyorganosiloxane-based emulsion is obtd. by polymerising the 99-10 pts.wt. monomer component (IV) in the presence of the water-based dispersing element of the polyorganosiloxane-based polymer (III), 1-90 pts.wt. in a solid portion. Where, (III)+(IV) = 100 pts.wt. A fibre treating agent uses the resulting modified polyorganosiloxane-based emulsion as its base resin.

USE - The fibre treating agent is used in fibre materials.

ADVANTAGE - The fibre treating agent has good water repellency, water proofing, flexibility, smoothness, crease proofing, compression recovery. The properties mentioned above have no decrease in washing. The fibre treating agent also has superior mechanical stability against agitation, circulation, dilution stability against dilution in water, and compounding stability against various additives. The resulting fibre material has no oil spots.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FIBRE TREAT AGENT IMPROVE WATER PROOF COMPRISE
POLYACRYLIC ALKYL
ESTER POLYETHYLENE BASED UNSATURATED CARBOXYLIC ACID
COPOLYMERISE
MONOMER

DERWENT-CLASS: A26 A87 F06

CPI-CODES: A04-F01A; A06-A00E1; A07-B04; A08-S05; A10-C03; A12-G02;
A12-G03;
F03-C02A; F03-C04;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0384*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63
F41 F89 G0340*R D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 H0146
; G0022*R D01 D51 D53 D12 D10 D60 F35*R H0146 ; P1445*R F81 Si 4A
; L9999 L2528 L2506 ; H0033 H0011 ; H0088 H0011 ; H0260 ; S9999
S1025 S1014 ; L9999 L2551 L2506 ; P0088

Polymer Index [1.2]

018 ; G0384*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-217282

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/643			D 0 6 M 15/643	
// C 0 8 F 290/06	M R Y		C 0 8 F 290/06	M R Y
C 0 8 G 77/20	N U G		C 0 8 G 77/20	N U G

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-21510
(22)出願日 平成8年(1996)2月7日

(71)出願人 000221111
東芝シリコン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号
(71)出願人 000004178
日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 松本 誠
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
(72)発明者 占部 孝
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
(74)代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維処理剤

(57)【要約】

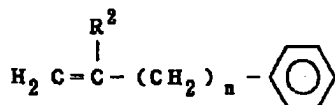
【課題】 機械的安定性、希釈安定性、配合安定性および経時安定性にそれぞれ優れ、繊維素材に対してオイルスポットを発生させず、耐久力のある撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することができる繊維処理剤を提供する。

【解決手段】 本発明の繊維処理剤は、オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1~10の (メタ) アクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸0.5~50重量%、および (c) 共重合可能な他の単量体 0~80%からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、主剤としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) 成分と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体 0~80重量% [ただし (a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、主剤とすることを特徴とする繊維処理剤。

【請求項2】 グラフト交叉剤 (II) が、以下の化学式【化1】



(式中、R² は水素原子または炭素数 1~6のアルキル基、nは 0~12の整数を示す。) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である請求項1記載の繊維処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを主剤とする繊維処理剤に係わり、さらに詳しくは、それ自体が機械的安定性、希釈安定性、配合安定性および経時安定性に優れ、繊維素材に対してオイルスポットを発生させず、耐久力のある撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することができる水系の繊維処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、木綿、麻、絹、羊毛、アンゴラ、モヘアのような天然繊維、レーヨン、ベンベルグのような再生繊維、アセテートなどの半合成繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、スパンデックスのような合成繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、シリコンカーバイド繊維のような無機繊維などの繊維素材に、撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などを与えるために、各種繊維処理剤が提案され使用されている。

【0003】 例えば特開昭 55-152864号公報には、カルボキシル変性ポリオルガノシロキサンを、アニオン系

面活性剤、ノニオン系界面活性剤の1種または2種以上を用いて乳化した、平均粒子径 300nm以上のエマルジョンを主剤とした繊維処理剤が提案されている。しかし、この繊維処理剤は、繊維処理時に必要とされる、攪拌、循環、絞りなどの工程における安定性 (機械的安定性)、20~100倍量の水による希釈に対する安定性 (希釈安定性)、および各種添加剤との併用下での安定性 (配合安定性) が不十分であるため、エマルジョンが破壊されて処理浴上に変性ポリオルガノシロキサンが浮遊し、これが繊維素材の上にオイルスポットと称される油滴となり、しみになるという重大な欠点があった。さらに、カルボキシル変性ポリオルガノシロキサン自体が繊維との密着性に劣るため、洗濯に対する耐性が低く、撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などの特性の耐久力も満足できるものでなかった。

【0004】 一方、特開平 7-97770号公報には、ラジカル重合性シリコーンマクロモノマーとアクリレートおよび/またはメタクリレートとをラジカル共重合してなるアクリル-シリコーン系グラフト共重合体を主剤とした繊維用撥水处理剤が提案されている。しかし、この処理剤の主剤であるアクリル-シリコーン系グラフト共重合体、およびその原料であるラジカル重合性シリコーンマクロモノマーを製造するには、溶液重合法を適用しなければならず、最終的に水系の処理剤とするには脱溶剤ならびに乳化の工程を必要とするため、生産性が非常に劣っていた。しかも、このようにして得られたアクリル-シリコーン系グラフト共重合体の乳化物は、前記特開昭 55-152864号公報に記載されたカルボキシル変性ポリオルガノシロキサンのエマルジョンと同様に、機械的安定性、希釈安定性および配合安定性に劣るため、オイルスポット発生の問題があり、また撥水性などの特性を充分に発現させることができないという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、機械的安定性、希釈安定性、配合安定性および経時安定性に優れ、繊維素材に対してオイルスポットを発生させず、耐久力のある撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することができる繊維処理剤を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のグラフト交叉基を含有するポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを主剤とする繊維処理剤が、機械的安定性、希釈安定性、配合安定性および経時安定性に優れ、繊維素材に対して、耐久力のある撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与できることを見出し、本発明

を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明の繊維処理剤は、オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) 成分と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が 1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体 0~80重量% [ただし (a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、主剤とすることを特徴としている。

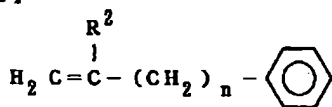
【0008】本発明に使用されるオルガノシロキサン (I) は、一般式 $R^1 \cdot SiO_{(4-m)/2}$ (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは 0~3の整数を示す。) で表される構造単位を有するものであり、置換または非置換の1価の炭化水素基 R^1 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、直鎖状、分岐状または環状構造を有するオルガノシロキサンを使用することができるが、特に環状構造を有するものの使用が好ましい。

【0009】このようなオルガノシロキサン (I) の具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物の他に、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサン (I) は、あらかじめ縮合 (重縮合) された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10,000程度のポリオルガノシロキサンであっても良い。また、オルガノシロキサン (I) がそのようなポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていても良い。

【0010】次に、本発明で使用されるグラフト交叉剤 (II) としては、次のものを挙げることができる。

【0011】(1) 以下の化学式

【化2】



(式中、 R^2 は水素原子または炭素数 1~6のアルキル

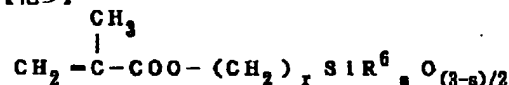
基、nは 0~12の整数を示す。) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物。

【0012】(2) 一般式 $R^3 \cdot SiO_{(3-p)/2}$ (式中、 R^3 はビニル基またはアリル基、pは 0~2の整数を示す。) で表される化合物。具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0013】(3) 一般式 $HSR^4 \cdot SiR^5 \cdot O_{(3-q)/2}$ (式中、 R^4 は炭素数 1~18の2価または3価の脂肪族飽和炭化水素基、 R^5 は脂肪族不飽和基を含有しない炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、qは 0~2の整数を示す。) で表される化合物。具体例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0014】(4) 以下の化学式

【化3】



(式中、 R^6 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基であり、rは 1~6の整数、sは 0~2の整数を示す。) で表される化合物。具体例としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0015】これらのグラフト交叉剤 (II) のうちで特に好ましいものは、前記 (1) の不飽和基とアルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である。

【0016】この (1) グラフト交叉剤についてさらに詳述すると、前記化学式の R^2 としては、水素原子または炭素数 1~6のアルキル基が挙げられるが、水素原子または炭素数 1~2のアルキル基が好ましく、さらに水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、nは 0~12の整数であり、より好ましくは 0である。

【0017】このような (1) グラフト交叉剤としては、具体的にはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m-ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル) メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル) エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ) プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-3-(トリエトキシシリル) プロピルジフェニルシラン、3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ) プロピルフェニルジプロポキシシランなどの化合物を挙げることができる。これらの化合物単独の他、これらの混合物も使用することができる。これらの中でも、p-ビニルフェニル

ルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。これらの(1)グラフト交叉剤を用いることによりグラフト率の高い重合体を得られ、したがって特性が一段と優れた本発明の目的とする繊維処理剤が得られる。

【0018】以上記載した(1)~(4)のグラフト交叉剤(II)の使用割合は、前記オルガノシロキサン

(I)成分と(II)成分との合計量に対して、0.02~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%である。グラフト交叉剤(II)の割合が0.02重量%未満では、得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)と後述する単量体成分(VI)とのグラフト重合において、高いグラフト率が得られず、その結果、繊維素材に付与される親水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などの各種の特性が不十分になり、かつそれらの特性について十分な耐久力が得られない。一方、グラフト交叉剤(II)の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤(II)の割合の増加とともに重合体が低分子量となり、この場合も、前記した各種の特性が不十分になり、かつそれらの特性について十分な耐久力が得られない。

【0019】ポリオルガノシロキサン系重合体(III)を製造するには、例えばはじめにアニオン系界面活性剤*



(式中、 R^7 は炭素数 6~30の1価の脂肪族炭化水素基、 R^8 は炭素数 1~30の1価の脂肪族炭化水素基であり、 n および m はそれぞれ化合物中の全炭素数が6~30となるような整数を示す。)

ここで、(1)式および(2)式中の R^7 は、炭素数が 6~30より好ましくは 6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、ミリスル基、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などを挙げることができる。また、(3)式および(4)式中の R^8 は、炭素数が 1~30より好ましくは 6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えば R^7 と同様の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

【0023】(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、具体的にはヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェートなどを挙げることができる。また(3)式で表されるアニオン系界面活性剤として※50

*またはカチオン系界面活性剤などの界面活性剤と、必要に応じて水酸化カリウムなどの触媒成分とを水に溶解し、次いで前記オルガノシロキサン(I)とグラフト交叉剤(II)とをそれぞれ攪拌しながら添加する。これをホモミキサー、コロイドミルあるいはラインミキサーなどの乳化機を用いて粗乳化し、さらに加圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーなどの乳化機を通して乳化することによりエマルジョンを得る。そして、第1の反応工程として、このエマルジョンを70~90℃で1~15時間保持し、次に第2の反応工程として、0~40℃で1~500時間保持することにより乳化重合を進め、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)が所望の重合度に到達した段階で重合を停止する。

【0020】重合の停止に際し、界面活性剤としてアニオン系界面活性剤を用いた場合には、アルカリ性物質を加えて中和し、またカチオン系界面活性剤を用いた場合には、酸性物質を加えて中和することにより重合を停止する。

【0021】このようなポリオルガノシロキサン系重合体(III)の製造において、アニオン系界面活性剤としては、下記の一般式(1)~(4)でそれぞれ表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、または不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物が好適に使用される。

【0022】

※は、例えばテトラデセンスルホン酸が挙げられ、(4)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばヒドロキシテトラデカンスルホン酸が挙げられる。

【0024】さらに、触媒作用の弱いアニオン系界面活性剤も、重合触媒と併用することで使用することができる。そのようなアニオン系界面活性剤としては、前記(1)式で表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(2)式で表される脂肪族水素サルフェート類、または(3)式および(4)式で表される不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、具体的にはオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、テトラデセンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

【0025】また、前記した(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤以外にも、例えばポリオキ

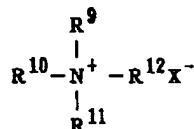
シエチレン (4)ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(13)セチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン (6)ステアリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン (4)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (4)オクチルフェニルエーテル硫酸アンモニウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルまたは塩、ポリオキシエチレン (3)ラウリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン (3)ステアリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン (6)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (6)オクチルエーテルカルボン酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステルまたはその塩などの1種または2種以上を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0026】なお、前記アニオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサン重合触媒として使用される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物、塩素、硫酸、リン酸などの酸性触媒が好適に用いられるが、これらに限定されるものではなく、水の存在下で低分子量オルガノシロキサンを重合させることができる触媒であれば、いずれの触媒も使用することができる。

【0027】このようなアニオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.5~20重量部とし、特に 0.5~10重量部とすることが好ましい。使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に20重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.05~10重量部とすることが好ましい。さらにこのとき、水の使用量は、(I)成分および(II)成分の合計量 100重量部に対して、通常50~ 500重量部、より好ましくは 100~ 300重量部とする。

【0028】また、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)の製造において、カチオン系界面活性剤としては、次の化学式

【化4】



(式中、 R^9 は炭素数 6以上の1価の脂肪族炭化水素基、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ1価の有機基、 X は水酸基、塩素原子または臭素原子を示す。)で表される第四級アンモニウム塩系界面活性剤が好適している。

【0029】ここで、 R^9 は炭素数が 6以上、好ましく

は 8~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、ミリスル基、オレイル基、ヘキサデシル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などが挙げられる。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ同種または異種の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、キセニル基、ナフチル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0030】このような第四級アンモニウム塩系界面活性剤としては、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0031】なお、このようなカチオン系界面活性剤は触媒作用が弱いので、重合触媒と併用することが好ましい。カチオン系界面活性剤と併用される重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサンの重合触媒として使用される、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。

【0032】カチオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.5~50重量部とし、特に 1~20重量部とすることが好ましい。使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンのカチオン性が不充分であり、かつエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に50重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.05~10重量部とすることが好ましい。

【0033】さらに、乳化重合により得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体、および最終的に得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの安定性を向上させるために、ノニオン系界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で前記界面活性剤と併用し、乳化重合前または乳化重合後に使用しても良い。

【0034】このようなノニオン系界面活性剤としては、HLB(親水性親油性バランス)が 6~20のものの

使用が好ましい。そのようなノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン (6) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン (7) セチルエーテル、ポリオキシエチレン (20) ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン (3) オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン (18) ノニルフェニルエーテル、モノステアリン酸ポリエチレングリコール (EO14)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール (EO80)、ポリオキシエチレン (20) 硬化ヒマシ油、モノラウリン酸ポリオキシエチレン (20) ソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレン (20) ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン (6) ソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレン (20) ソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン (40) ソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレン (15) グリセリル、モノステアリン酸ポリオキシエチレン (15) グリセリル、モノパルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン (10) ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン (10) フィトステロール、ポリオキシエチレン (10) ポリオキシプロピレン (4) セチルエーテル、ポリオキシエチレン (5) ステアリルアミン、ポリオキシエチレン (8) ステアリルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレン (5) セチルエーテルリン酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】このようなノニオン系界面活性剤の使用量は、乳化重合前に併用する場合には、前記したアニオン系またはカチオン系の界面活性剤 100重量部に対して、0~500重量部とすることが好ましい。使用量が 500重量部を越えると、重合触媒としての活性を損なうので好ましくない。

【0036】このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは 30,000~1,000,000、より好ましくは 50,000~300,000 である。平均分子量が 30,000 未満では、繊維素材に十分な平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することができず、一方 1,000,000 を超えると、繊維素材に付与される柔軟性が不充分となる。

【0037】本発明の繊維処理剤に主剤として使用される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が 1~10 のアクリル酸および/またはメタクリル酸 (以下、(メタ)アクリル酸と示す。) アルキルエステル、(b) エチレン系不飽和カルボン酸、および (c) これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分 (IV) を重合することによって得られる。

【0038】ここで、単量体成分 (IV) を構成する (a) アルキル基の炭素数が 1~10 の (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸 i-プロピル、

(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸 i-ブチル、(メタ)アクリル酸 n-アミル、(メタ)アクリル酸 i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 i-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル (メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ)アクリレートなどを挙げるができる。これらの (a) (メタ)アクリル酸アルキルエステルは、1種単独でもあるいは2種以上を併用しても使用することができる。この (a) (メタ)アクリル酸アルキルエステルは、繊維素材に耐久力のある平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与するために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分 (IV) 全体に対して 19.5~99.5重量%、好ましくは 30~99重量%、さらに好ましくは 40~98重量%である。配合割合が 19.5重量%未満では、平滑性、防しわ性、圧縮回復性の付与が不充分となるためこれらの特性が劣り、一方 99.5重量%を超えると、重合系の安定性が劣り、また平滑性、防しわ性、圧縮回復性の耐久力が低くなり好ましくない。

【0039】また、単量体成分 (IV) を構成する (b) エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などが挙げられ、特に (メタ)アクリル酸の使用が好ましい。これらの (b) エチレン系不飽和カルボン酸は、1種単独でもあるいは2種以上を併用しても使用することができる。この (b) エチレン系不飽和カルボン酸は、得られるエマルジョンの安定性と親水性および防水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分 (IV) 全体に対して 0.5~50重量%、好ましくは 0.5~30重量%である。配合割合が 0.5重量%未満では、得られるエマルジョンの安定性が低下し、一方 50重量%を超えると、親水性・防水性に劣るものとなり好ましくない。

【0040】さらに、(c) これらと共重合可能な他の単量体としては、例えば 1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルア

11

クリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン、グリシジル（メタ）アクリレートなどの使用が好ましい。これらの（c）共重合可能な他の単量体は、1種単独でもあるいは2種以上を併用しても使用することができる。（c）共重合可能な他の単量体の配合割合は、単量体成分（IV）全体に対して0〜80重量%、好ましくは20〜60重量%であり、配合割合が80重量%を超えると、繊維処理後の繊維の変色や収縮などの問題が生じ好ましくない。

【0041】ポリオルガノシロキサン系重合体（III）の水性分散体の存在下で、前記単量体成分（IV）を重合する際の仕込み組成は、（III）成分が固形分換算で1〜90重量部、好ましくは5〜80重量部であり、（IV）成分が99〜10重量部、好ましくは95〜20重量部である。ただし、（III）成分と（IV）成分との合計が100重量部になるようにする。ポリオルガノシロキサン系重合体（III）が1重量部未満では、繊維素材に十分な撥水性、防水性、柔軟性を付与することができない。一方90重量部を超えると、十分な平滑性、防しむ性、圧縮回復性を付与することができないばかりでなく、エマルジョンを構成する重合体と繊維素材との密着性が低下し、それにより付与される各種特性の耐久力も低下する。

【0042】なお、こうして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体のほか、グラフトされていない（共）重合体を含む〕のグラフト率は、通常5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上である。このように、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体とグラフトしなかった（共）重合体との間の界面接着力が増大し、耐久力があり特性のバランスに優れた繊維処理を達成することができる。

【0043】本発明の繊維処理剤に主剤として使用される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを製造するに際しては、ポリオルガノシロキサン系重合体（III）の水性分散体に、単量体成分（IV）を通常のラジカル重合法によってグラフト重合する方法が採られる。ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイドなどの有機ハイドロパーオキサイド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方/スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソプロピロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソプロピレート、2-カルバモイルアザイソプロピロニトリルなどのア

12

ゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物などを挙げることができる。特にレドックス系の開始剤の使用が好ましい。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、単量体成分（IV）100重量部に対して、通常0.05〜5重量部、好ましくは0.1〜2重量部である。このときのラジカル重合法は、乳化重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、前記ラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤などが使用される。ここで、界面活性剤としては、前記アニオン系、カチオン系およびノニオン系の界面活性剤を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用して使用することができる。界面活性剤の使用量は、単量体成分（IV）に対して、通常0.1〜10重量%、好ましくは0.1〜5重量%の割合とする。連鎖移動剤としては、 t -ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができ、単量体成分（IV）に対して、0.02〜1重量%の割合で使用することができる。

【0044】また、乳化重合に際しては、前記したラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤などの他に、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などが併用される。そして、単量体成分（IV）100重量部に対して、水を100〜500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤などの前記範囲内の量を使用し、重合温度5〜100℃、より好ましくは50〜90℃、重合時間0.1〜10時間の条件で乳化重合させる。なお、この乳化重合は、オルガノシロキサン（I）とグラフト交叉剤（II）との重縮合によって得られるポリオルガノシロキサン系重合体（III）を含有する水性分散体に、各単量体成分（IV）およびラジカル重合開始剤を直接加えることによって実施することが好ましい。

【0045】また、前記した各単量体成分（a）〜（c）の添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法を採ることができる。さらに、得られるエマルジョンの重合転化率（反応率）は、99.5%以上であることが好ましい。またさらに、本発明に主剤として使用される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得るに際して、シード重合を採用する場合には、ポリオルガノシロキサン系重合体（III）をシード粒子とし、これに単量体成分（IV）を加えて乳化重合させれば良い。以上のようにして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは50,000〜2,000,000、さらに好ましくは100,000〜800,000である。平均分子量が50,000未満では、繊維素材に付与される平滑性、防しむ性、圧縮回復性が不十分となり、一方2,000,000を超えると、エマルジョンを構成する重合体と繊維素材との密着

性の低下により、付与される各種特性の耐久力が低下するので好ましくない。

【0046】さらに、本発明の繊維処理剤に主剤として使用される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンにおいては、繊維素材に優れた柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性などを付与するために、エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体およびグラフトされていない（共）重合体を含む〕の示差熱分析計により測定されるガラス転移温度の最も高い値を、80℃以下とすることが好ましく、-60℃～+60℃とすることがより好ましい。この重合体のガラス転移温度は、単量体成分（IV）中の単量体の組成を調整することによって、適宜決定することができる。

【0047】また、この変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径は、30～800nmより好ましくは50～600nmの粒子が、全粒子の80重量%以上を占めるような粒子径分布を持つようにすることが望ましい。粒子径分布がこのような範囲にあるようにすると、系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスがとれるという効果がある。なお、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径の調整は、界面活性剤の量、重合温度などを調整することにより容易に実施することができる。さらに、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの固形分濃度は、通常20～70重量%とし、好ましくは30～60重量%とする。

【0048】本発明の繊維処理剤は、繊維処理のための主剤として、前記した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有していれば良く、そのままで、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の材料を任意の割合で添加して得られる。このような任意の成分としては、以下に示すものがあり、それらの1種または2種以上を0～99.9重量%の割合で添加することができる。

【0049】すなわち、添加成分としては、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（n-プロポキシ）シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシ

ロピル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンとの反応混合物；前記した特定の有機官能基を含有せず、分子末端がアルキル基や水酸基で封鎖された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズラウレート、ジオクチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、パーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンドパウダー、ガラスパウダー、セラミックパウダー、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルローズパウダー、テフロンパウダー、高級脂肪酸ビスアמיד、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコーン系パウダー、その他の合成樹脂パウダー；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアシルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリドなどの酸エステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコールなどの高級アルコール；パルミチン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物および付加物、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイ

ソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シェウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；グリオキザール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂のような樹脂系加工剤；エタノールなどの有機溶剤；水；先に例示した各種の界面活性剤などを挙げることができる。またその他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤などの添加剤を、必要に応じて配合しても良い。

【0050】本発明の繊維処理剤にこれらの成分を添加するには、前記変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンと他の任意の成分とを単に均一に混合するか、あるいは変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、予めホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化するか、または攪拌機により均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すれば良い。

【0051】本発明の繊維処理剤により繊維素材を処理するには、スプレー付着、ロール付着、ハケ塗り、または浸漬などの方法で、繊維に処理剤を付着させた後、常温放置、熱風吹付け、加熱処理などの方法で乾燥させる。付着量は繊維素材の種類により異なり特に限定されないが、通常、繊維素材に対して固形分換算で0.01~10重量%の範囲とする。付着量が0.01重量%未満では、撥水性、防水性、柔軟性など各種特性の付与が不充分となり、一方10重量%を越えると、繊維の風合いが悪くなり好ましくない。

【0052】処理される繊維素材としては、材質的には、木綿、麻、絹、羊毛、アンゴラ、モヘアのような天然繊維、レーヨン、ベンベルグのような再生繊維、アセテートのような半合成繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、スパンデックスのような合成繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、シリコンカーバイド繊維のような無機繊維を挙げることができる。また、形状的には、ステープル状、フィラメント状、トウ状、トップ状、糸状のものが挙げられ、これらの繊維により構成された編物、織物、不織布、紙などの形態の素材を処理

することができる。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%を示す。

【0054】まず、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BおよびCをそれぞれ製造した。

【0055】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aの製造) p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン 98.5部を混合したものを、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部を溶解したイオン交換水 150部中に加え、ホモミキサーで予備攪拌した後、加圧ホモジナイザーにより 300kgf/cm² の圧力で 2回通すことにより、乳化・分散させた。この分散体を、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら 85℃で 5時間加熱し、次いで 3時間かけて 5℃まで徐冷した後、さらに 5℃で 24時間冷却した。そして、得られた分散体を、10%炭酸ナトリウム水溶液により pH 7 に中和して重合反応を停止させることで、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aを得た。

【0056】この水性分散体Aの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであつた。また、この水性分散体Aをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 520,000であつた。

【0057】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bの製造) 前記した水性分散体Aの製造において、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシランを使用せず、オクタメチルシクロテトラシロキサンを 100部使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bを得た。

【0058】この水性分散体Bの 105℃× 3時間での不揮発分は36.7%であり、平均粒子径は 262nmであつた。また、この水性分散体Bをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 515,000であつた。

【0059】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cの製造) 前記水性分散体Aの製造において、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部の代わりに、テトラデセンズルホン酸ナトリウム/ヒドロキシテトラデカンズルホン酸ナトリウム=75/25 (重量比) 混合物 (ライオン株式会社製、リボランPJ-400) 2部と硫酸 0.4部を使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cを得た。

【0060】この水性分散体Cの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであつた。また、この水性分散体Cをイソプロピルアルコールで破

壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は520,000であった。

【0061】実施例1～5、比較例1～5
コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、前記ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCの所定量、イオン交換水70部および過硫酸カリウム0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、および表1および表2に示すビニル系単量体を攪拌混合してプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得た。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCと各ビニル系単量体の仕込み量は、表1および表2にそれぞれ示す通りである。また、表1および表2における*1)～*4)は、それぞれ以下の化合物を示すものである。

【0062】*1) nBA=アクリル酸n-ブチル

*2) MMA=メタクリル酸メチル

*3) ST=スチレン

*4) AA=アクリル酸

比較例6

実施例1と同様のセバラブルフラスコに、イオン交換水70部および過硫酸カリウム0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、および表2に示すビニル系単量体を攪拌混合してプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。得られた共重合体エマルジョンと前記したポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aとを混合した。なお、各ビニル系単量体の仕込み量およびポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体の混合量は、表2に示す通りである。

【0063】次いで、実施例1～5および比較例1～6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価を、それぞれ下記にしたがって行なった。評価結果を、表1および表2にそれぞれ示す。

【0064】〔変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価方法〕

(1) ガラス転移温度

試料約5gをガラス板に薄く引き伸ばし、25℃で7日間乾燥させて、ポリマーフィルムを得た。そして、得られた乾燥フィルムについて、理学電気(株)製の示差走査熱量分析計(DSC)を用い、次の条件でガラス転移温度(Tg)を測定した。

【0065】

条件 ; 昇温速度20℃/分

雰囲気 ; 窒素ガス

試料量 ; 20mg

(2) グラフト率

グラフト重合生成物の一定量(X)をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、未グラフト(グラフトしていない)重合体を溶解させる。次いで、遠心分離機を用い回転数23,000rpmで30分間遠心分離し、不溶分(グラフト重合体)を得る。そして、これを真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥させた後、不溶分重量(Y)を測定し、次式によりグラフト率を算出する。

【0066】グラフト率[%] = $\{ (Y) - [(X) \times (グラフト重合生成物中の(III)成分分率)] \} \times 100 / \{ (X) \times (グラフト重合生成物中の(III)成分分率) \}$

(3) 粒子径

大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000s/3100を用いて、試料の粒子径を測定した。

【0067】次に、実施例1～5、比較例1～6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、有効成分濃度が5%となるように水で希釈して繊維処理剤を調製した。そして、得られた繊維処理剤の機械的安定性と、この繊維処理剤により処理された繊維の各種特性について、下記にしたがって評価試験を行なった。評価結果を、表1および表2に併せて示す。

【0068】〔繊維処理剤の試験方法〕

(1) 機械的安定性

i) ローラー処理

繊維処理剤400mlを採取し、20cm×35cm×3cmのステンレス製の角バットに入れた後、これに、上下に粗んだ直径6cmのゴム製ローラー2本(ニップ圧0.5kg/cm²)を、下のローラーが繊維処理剤に0.5cmの深さで浸漬するようにセットした。そして、20rpmの速度で8時間ローラーを回転させ、繊維処理剤のローラー処理による安定性を、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

【0069】○ … ポリマーの析出は全くなし。

【0070】△ … わずかにポリマーが析出。

【0071】× … 多量にポリマーが析出。

【0072】ii) ミキサー処理繊維処理剤500mlを1000mlのデスクアップに採取し、これを、ホモミキサー(特殊機化株式会社製)を使用して4000rpmの速度で60分間攪拌し、繊維処理剤のミキサー処理による安定性を、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

19

【0073】○ … ポリマーの析出は全くなし。

【0074】△ … わずかにポリマーが析出。

【0075】× … 多量にポリマーが析出。

【0076】(2) 処理された繊維の評価

繊維処理剤に、ポリエステル繊維タフタ（繊維A）、ナイロンタフタ（繊維B）および綿ブロード（繊維C）をそれぞれ浸漬した後、繊維を取出して余分な処理剤を除去し、80℃で2分間乾燥させた。こうして処理された繊維を室温で1日放置した後、次の各試験項目についてそれぞれ試験評価を行なった。

【0077】i) 撥水性および防水性

処理繊維の表面に、スプレーにより水を噴霧した後の表面状態を観察し、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

【0078】◎ … 表面に湿潤や水滴がない。

【0079】○ … 表面が小さな個々の水滴によって湿潤。

【0080】△ … 表面の半分が湿潤し、小さな個々の水滴が布を浸透。

【0081】× … 表面のみが全体的に湿潤。

【0082】×× … 表面および裏面が全体的に湿潤。

【0083】ii) 柔軟性

処理前の繊維と処理された繊維について、それぞれ柔軟性を感触により比較し、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

【0084】◎ … 処理繊維の柔軟性が非常に良好。

【0085】○ … 良好。

20

【0086】△ … 柔軟性の向上が不十分。

【0087】× … 処理の効果なし。

【0088】iii) 平滑性

処理前の繊維と処理された繊維について、それぞれ平滑性を感触により比較し、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

【0089】◎ … 処理繊維の平滑性が非常に良好。

【0090】○ … 良好。

【0091】△ … 平滑性の向上が不十分。

10 【0092】× … 効果なし。

【0093】iv) 反発弾性（防しわ性、圧縮回復性）

処理前の繊維と処理された繊維について、それぞれ反発弾性を感触により比較し、以下に示す評価基準にしたがって評価した。

【0094】◎ … 処理繊維の反発弾性が非常に良好。

【0095】○ … 良好。

【0096】△ … 反発弾性の向上が不十分。

【0097】× … 効果なし。

20 【0098】v) 耐久性

水1000mlに対して、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5gおよび炭酸ナトリウム2gの割合で添加した洗浴中に、処理繊維を入れ、浴比 100:1で家庭用電気洗濯機を使用し、水温50℃で15分間洗濯した後、前記したi)～iv)の試験評価をそれぞれ実施した。

【0099】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
【配合組成】 (部)					
(II)成分					
水性分散体A	100	100	100	10	—
水性分散体B	—	—	—	—	—
水性分散体C	—	—	—	—	100
(IV)成分					
nBA *1)	50	50	50	50	50
MMA *2)	20	0	10	20	20
ST *3)	28	48	30	28	28
AA *4)	2	2	10	2	2
【マクロゾノ特性値】					
Tg (°C)	10	10	10	10	10
グラフト率 (%)	85	76	75	62	86
平均粒子径 (nm)	290	260	260	250	290
【機械的安定性】					
機械的安定性					
ローラー処理	○	○	○	○	○
ミキサー処理	○	○	○	○	○
【繊維の特性値】					
	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC
(初期)					
撥水性・防水性	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎	○○○	◎◎◎
柔軟性	◎◎◎	○○○	◎◎◎	◎○○	◎◎◎
平滑性	◎◎◎	◎◎◎	◎◎○	◎◎◎	◎◎◎
反発弾性	◎◎◎	◎◎○	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎
(耐久性試験後)					
撥水性・防水性	◎◎◎	○○○	◎◎◎	○○○	◎◎◎
柔軟性	◎◎◎	○○○	◎◎◎	○○○	◎◎◎
平滑性	○○○	◎◎◎	◎◎○	◎◎◎	○○○
反発弾性	◎◎◎	○○○	◎◎◎	○○○	◎◎◎

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
【配合組成】 (部)						
(III)成分						(混合)
水性分散体A	100	100	0.5	2000	0	100
水性分散体B	—	—	—	—	100	0
(IV)成分						
nBA *1)	13	40	50	50	50	50
MMA *2)	0	0	20	20	20	20
ST *3)	85	0	28	28	28	28
AA *4)	2	60	2	2	2	2
【エマルジョンの性能】						
T _g (°C)	70	20	10	10	10	10
グラフト率 (%)	62	42	7	99	3	0
平均粒子径 (nm)	240	200	280	260	220	210
【繊維処理の性能】						
機械的安定性						
ローラー処理	○	○	○	○	△	△
ミキサー処理	○	○	○	○	○	○
【繊維の性能】						
	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC	繊維 ABC
(初期)						
撥水性・防水性	○○○	△××	×××	◎◎◎	◎◎◎	◎◎◎
柔軟性	△△○	○○△	△×△	◎◎◎	○○△	△○△
平滑性	△××	○○○	◎◎◎	△××	△○△	△○△
反発弾性	△×△	○○○	◎◎◎	×××	△△△	△△△
(耐久性試験後)						
撥水性・防水性	○○○	△××	×××	△×△	△△△	×△△
柔軟性	△△△	○○△	△××	×△△	×△×	×△×
平滑性	△××	○○○	◎◎◎	×××	×××	×××
反発弾性	×××	○△△	◎◎○	×××	△×△	××△

表1から明らかなように、実施例1～5は、本発明の範囲の変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いた例であり、本発明の目的とする繊維処理剤が得られている。

【0100】これに対して、表2から明らかなように、比較例1においては、単量体成分(IV)を構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本発明の範囲に満たず、処理繊維が平滑性と反発弾性(防しわ性、圧縮回復性)に劣っている。比較例2においては、単量体成分(IV)を構成するエチレン系不飽和カルボン酸の使用量が、本発明の範囲を超えており、処理繊維が撥水性および防水性に劣っている。比較例3においては、各*50

*単量体成分(IV)の使用量がそれぞれ本発明の範囲を超えており、処理繊維が撥水性および防水性と柔軟性に劣っている。比較例4においては、各単量体成分(IV)の使用量が本発明の範囲未満となっており、平滑性と反発弾性(防しわ性、圧縮回復性)に劣り、またこれらの特性の耐久性が不十分となっている。比較例5においては、配合組成にグラフト交叉剤(II)を含まず、また比較例6においては、ビニル系単量体の共重合エマルジョンとポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体とを混合しているので、いずれの例においてもグラフト率が低く、繊維に付与された各特性の耐久性が劣っている。

【0101】

【発明の効果】以上の記載から明らかなように、本発明の繊維処理剤は、特定のグラフト交叉基を含有したポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを主剤としているので、繊維素材に対して非常に良好な撥水性、防水性、柔軟性、平滑性、防しわ性、圧縮回復性を付与することが

でき、しかもこれらの付与された効果が洗濯などによって低下することがない。また、攪拌、循環などに対する機械的安定性、水での希釈に対する希釈安定性、および各種添加剤との配合安定性にも優れ、繊維素材にオイルスポットを発生させることがなく、産業上極めて有用である。

【0102】

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 稔

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 田守 功二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内